

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-263568

(43)Date of publication of application : 26.09.2000

(51)Int.Cl.

B29C 41/04
B29C 41/08
F16G 1/00
F16G 1/14
G03G 15/16
G03G 15/20
// B29K 77:00
B29L 7:00
B29L 29:00

(21)Application number : 11-069393

(71)Applicant : GUNZE LTD

(22)Date of filing : 16.03.1999

(72)Inventor : NISHIURA NAOKI
KURAOKA TAKASHI
KANETAKE JUNYA
YOSHIDA TSUTOMU
MIYAMOTO TSUNEO

(54) THERMAL DEFORMATION RESISTANT TUBULAR FILM AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low thermal deformation, good quality and productivity, a high accuracy and a small change in an electric resistance by injecting a powder spray-like heat resistant resin liquid in a mold drum to mold at a rotary speed of no centrifugal force.

SOLUTION: A heat resistant resin liquid obtained by dissolving a thermoplastic or thermosetting resin such as a polyphenylene sulfide or the like in an organic solvent is formed in a powder spray state, injected in a mold drum at a rotary speed of no centrifugal force and molded. The rotary speed of no centrifugal force means a rotary speed without casting the liquid of a coating state injected in the drum. In this case, the liquid instantaneously brought into close contact with a surface of the drum by an injection force is molded in a high thickness accuracy at a slow rotating speed without centrifugal force. A size and a thickness of the product can be easily molded from thin to thick one without large influence only by changing a viscosity of the liquid. Thus, the product can be easily molded with excellent thermal deformation characteristics, small change of electric resistance characteristics with time, a short molding time, and a high accuracy.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3673110

[Date of registration] 28.04.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-263568
(P2000-263568A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 2 9 C 41/04		B 2 9 C 41/04	2 H 0 3 2
41/08		41/08	2 H 0 3 3
F 1 6 G 1/00		F 1 6 G 1/00	Z 4 F 2 0 5
1/14		1/14	
G 0 3 G 15/16	1 0 1	G 0 3 G 15/16	1 0 1
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-69393

(22) 出願日 平成11年3月16日 (1999.3.16)

(71) 出願人 000001339

グンゼ株式会社

京都府綾部市青野町膳所1番地

(72) 発明者 西浦 直樹

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株

式会社研究開発部滋賀研究所内

(72) 発明者 鞍岡 隆志

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株

式会社研究開発部滋賀研究所内

(72) 発明者 金武 潤也

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株

式会社研究開発部滋賀研究所内

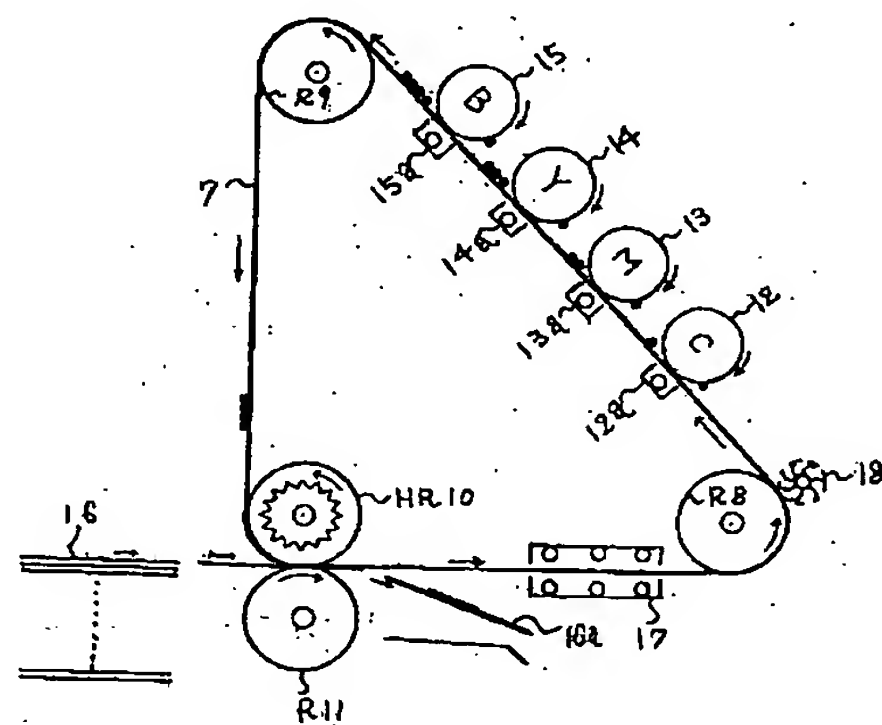
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱変形性管状フィルム及びその使用

(57) 【要約】

【課題】 迅速に高精度で成型し、それにより卓越した耐熱変形特性の付与された耐熱変形性管状フィルムを提供すること。

【解決手段】 実質的に無遠心力の回転速度下で、粉霧状の耐熱性樹脂液を成型ドラム内に噴出し成型して得る耐熱変形性管状フィルムの提供によって達成する。更に該樹脂液に導電性カーボンブラックを含有させることで、均一に分散（傾斜的分散でない）したムラのない耐熱変形性・半導電管状フィルムを得る。この該半導電管状フィルムが例えば熱硬化性ポリイミドを基材とする場合には、カラー複写機の定着兼転写用中間ベルトとしての使用に極めて有効である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】実質的に無遠心力の回転速度下で、粉霧状の耐熱性樹脂液を成型ドラム内に噴出し成型して得る耐熱変形性管状フィルム。

【請求項 2】前記粉霧状の耐熱性樹脂液が 3～30 重量 % の導電性カーボンブラックを含有する請求項 1 に記載の耐熱変形性管状フィルム。

【請求項 3】前記実質的に無遠心力の回転速度が、10～150 rpm である請求項 1 又は 2 に記載の耐熱変形性管状フィルム。

【請求項 4】前記粉霧状の耐熱性樹脂液の噴出における幅が、50 mm 以下の細幅である請求項 1 又は 2 に記載の耐熱変形性管状フィルム。

【請求項 5】前記耐熱性樹脂液が、有機溶媒に溶解された熱硬化性ポリイミド樹脂の前駆体である請求項 1 又は 2 に記載の耐熱変形性管状フィルム。

【請求項 6】200℃における熱変形量が、7 mm 以下である請求項 5 に記載の耐熱変形性管状フィルム。

【請求項 7】トナー複写機の定着兼転写用中間ベルトとしての請求項 6 に記載の耐熱変形性管状フィルムの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は特定条件下の回転成型により得る新規な耐熱変形性管状フィルムに関する。半導電性の付与された熱硬化性ポリイミドによる該フィルムは、トナー（カラー）複写機の定着兼転写用中間ベルトとしての使用に有効である。

【0002】

【従来の技術】一般に加熱された成型ドラム内面に液状樹脂を注入して後、高速回転しそれによって発生する遠心力を利用して均一に流延し最後に溶媒等を蒸発除去して無端管状フィルムに成型することは、いわゆる遠心注型法として良く知られていることである。また該液状樹脂に何らかの目的を持って無機物が添加されている場合には、強力な遠心力が作用するために該無機物はどうしても表面に多く、全体的に傾斜した分散傾向になることも知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記従来の遠心注型法は、成型ドラム内に適当に液状樹脂を注入し高速回転し強い遠心力を作用させて、全体に均一に流延し所定の厚み精度をもった無端管状フィルムに成型するというものである（以下従来法と呼ぶ）。これは 1 つの成型法として有益な面もあるが、しかしながら次の（A）～（F）に記す点もあり、解決すべき点もある。

（A）高遠心力下で得られる無端管状フィルムは、特に加熱下での熱変形が極めて大きい。該フィルムをベルト状で加熱下で使用した場合には、これが蛇行とか滑りの原因になって回転不良をおこすことになる。更にこれが

例えば複写機の転写とか定着用のベルトのような機能部材に使用された場合には、トナー画像の品質にも大きく影響する。

（B）所望する無端管状フィルムを、迅速に且つより高精度（厚さ）で成型しようとするより高速度回転を必要とするが、これは芯ブレがより強調されることになり逆に精度の低下に繋がることになる。また装置面でのトラブル発生頻度も高くなること。

（C）より大口径の無端管状フィルムの成型は、より大口径の成型ドラムを必要とするが、このような該ドラムはまず製作において製作精度を出すのに限界があること、そして仮に所望に近い精度で製作されても、成型においてより大口径の該ドラムではより高速回転を必要とすることになり芯ブレ等は一層強くなる。この 2 つ要因が相まって得られる該フィルムの精度は倍加して悪くなる結果になる。また装置面での回転によるトラブルは一層大きいものになる。つまり大口径の無端管状フィルムの成型には限度があることになる。

（D）より厚い無端管状フィルムを、より迅速に成型しようすると低粘度の樹脂液を使い且つ複数回の重ね注入ということになる。これはエアーの噛み込み、外部からのゴミの混入に繋がり、該フィルムの品質の悪化を招くことになる。またこのエアーの噛み込みに関して、当然成型原料自身に気泡があってはならず事前の脱泡にも十分な注意を払う必要がある。

（E）無機物が混入される樹脂液では、該無機物は傾斜的分散になってしまうが、これはその効果にとって極めて良くないものもある。例えば導電性カーボンブラックによる半導電性を付与する場合、該カーボンブラックが傾斜分散していると耐屈曲に弱く、また電圧印加一除電の長期間の繰り返し動作に対して、一定した電気抵抗が維持できないといった欠点が出易い。

（F）一般に成型（樹脂液の注入から成型フィルムの取り出し迄）に要する時間が長く生産性にかけること。これは低粘度の樹脂液を原料とすることでより多くの溶媒を使用することになり、その結果該溶媒の蒸発除去により時間を掛けることにも原因がある。

【0004】本発明は、主として前記（A）～（F）に記す問題点を一挙に解決することを目的として成されたもので、それは次のような手段によって達成することができる。

【0005】

【課題を解決するための手段】つまり前記問題は、まず請求項 1 に記載される実質的に無遠心力の回転速度下で、粉霧状の耐熱性樹脂液を成型ドラム内に噴出し成型して得る耐熱変形性管状フィルムの提供によって達成される。そして半導電性も必要（例えばトナー複写機の転写兼定着用中間ベルトとしての使用）とする場合に、その付与が導電性カーボンブラックの 3～30 重量 % の含有によって達成される。（請求項 2）

【0006】そして請求項1または2に対して、好ましい手段として請求項3～5を合わせて提供する。また請求項1または2の耐熱変形性管状フィルムが熱硬化性ポリイミドによっている場合、たの物よりもより大きい耐熱変形特性有していることも提供する(請求項6)。

【0007】更に請求項7では、特に請求項2によって付与された半導電性の熱硬化性ポリイミドによる耐熱変形性管状フィルムの用途について好ましい使用形態を提供している。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に前記発明をより詳細に説明する。

【0009】まず成型の基体となる耐熱性樹脂液としては、連続使用温度で約150℃を有する熱可塑性又は熱硬化性樹脂で、そして管状フィルム(シームレス)への成型性も良く、耐屈曲性にも優れていることも求められる。具体的には例えばポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、芳香族ポリアミド、熱可塑性又は熱硬化性のポリイミドまたはポリアミドイミド、フッ素系樹脂等が個々の有機溶媒に溶解したものを挙げることができる。これらの中でも総合的に見て、熱可塑性又は熱硬化性のポリイミド又はポリアミドイミドの有機溶媒溶液が好ましく、更には熱硬化性ポリイミドの前駆体溶液が好ましい。

【0010】前記熱可塑性又は熱硬化性ポリイミド液は、より具体的には次の通りである。まず熱可塑性ポリイミドは、熱硬化性ポリイミドと異なり、イミド基を有しながら熱可塑性を有している。従ってそれ自体でも有機溶媒(ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の一般に使われる有機極性溶媒)に溶解する、この特性は主鎖中にエーテル結合(2つ以上)、アルキレン結合(C₃以上)、更にはカルボニル基等の分子間に柔軟性をもたらす官能基を有するポリイミドに見られる。具体的には例えばピロメリット酸2無水物、2、2'、3、3'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、3、3'、4、4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、ビス(2、3-ジカルボキシフェニル)メタン2無水物等の有機酸2無水物と、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、4、4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2、2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等の有機ジアミンとの当量を有機溶媒中(前記有機極性溶媒)で攪拌しつつ徐々に反応させる。この反応では、必要な分子量を有するポリマへの重縮合と、重縮合後のイミド閉環が行われ、一挙に熱可塑性ポリイミドにまで反応し溶液状態で得られる。

【0011】一方、熱硬化性ポリイミドは、それ自身は

前記有機溶剤には全く溶解しないので、溶解性を有するその前駆体、つまりポリアミド酸を成型の対象にする

(請求項5)。従って該ポリイミドに関しては、ポリアミド酸成型後に別途イミド化を行うという2段階で成型のスタイルで最終的にポリイミドの耐熱変形性管状フィルムが得られる。このポリイミドは、例えば前記の有機酸2無水物とP-フェニレンジアミン、4、4'-ジアミノジフェニル、4、4'-ジアミノジフェニルメタン、4、4'-ジアミノフェニルエーテル等の有機ジアミンの当量を有機溶媒中で攪拌しながら徐々に反応させる。ここでの反応は所望する分子量を有するポリアミド酸を得るための重縮合反応であって、イミド化への閉環反応が伴ってはならない。そのためには低温を維持し徐々に反応させる必要がある。尚ポリアミドイミドの場合は、有機酸としてトリメリット酸1無水物のようなトリカルボン酸1無水物が使用され、有機ジアミンは前記例示するものが組み合わさって、当量で有機溶媒中で重縮合とイミド化も行い液状で得られる。従って前記熱可塑性ポリイミドと同様にイミド化のための別途工程は、実質的に必要としない。

【0012】そして前記耐熱性樹脂液によってもたらされるたい耐熱変形性管状フィルム(以下SLフィルムと呼ぶ)は、実質的に無遠心力の回転速度下で、粉霧状の該樹脂液を成型ドラム内に噴出し成型して得るもので、方法的物として特定される。そこでまず、特定づけられる1つの条件、つまり実質的に無遠心力の回転速度下とは、該ドラム内に噴出されてコーティング状態にある該樹脂液が、遠心力によって流延される作用が実質は働かない回転速度を意味する。従って導電性カーボンブラック等の添加剤が含有されても、表面層に多く傾斜に分散するようなことはなく、全体に均一分散していることになる。具体的に遠心力の作用しない回転速度は、5～150rpmを目安とし、好ましくは10～100rpmの範囲下である。ここで下限の10rpmは、これより低回転であると噴出供給される樹脂液が、成型ドラム面に密着せずに流れ落ちる危険性(特により低粘度樹脂液に見られる)があり、厚み精度を悪くする傾向になるからである。

【0013】そして特定づけるもう1つの条件、つまり粉霧状の耐熱性樹脂液を成型ドラム内に噴出することである。従って、従来から行なわれている液状でのそれとは本質的に異なるものである。それは次のような作用効果からより明らかである。その1つは、まず噴出力が作用するので該樹脂液は、その圧力によって瞬間的にドラム面に密着する。従って遠心力の作用のないゆっくりした回転速度下でも高い厚み精度でもって成型でき、該樹脂液の粘度にもあまり影響されず同一回転速度下で成型できるということになる。その2つとして、成型ドラム自身の製作精度に許容幅を持つことができる。つまり従来の液状法では、得られるSLフィルムの厚み精度が該

製作精度に直接依存する傾向が強く、従って極めて厳しい製作精度が要求される。しかし該ドラムの口径、又は横幅が大きくなればなる程、高精度での製作は極めて難しく限度がある。その結果より大口径のSLフィルムを、より高精度で成型することは実質的に不可能であった。この欠点が噴霧状での噴出手段により一挙に解決されることになり、より大きなSLフィルムでもあまり製作に影響されずに、より高精度で成型することができる。その3つ目として、SLフィルムの大きさと厚さに関し、主として溶液粘度を変えるだけで大きさに影響されずに、薄いものからより厚いものまで容易に得ることができる。これが従来の液状法では、SLフィルムの大きさと厚に関しては種々の条件（溶液粘度、回転速度等）を十分に検討しないと所望する物を容易に得ることができない。その4つ目として、成型時間が従来法に比べて約 $1/2 \sim 1/3$ であること。これは原料液の溶媒量が少なく、且つ供給が粉霧であることで、有機溶媒の蒸発が極めて速いことにもよる。

【0014】前記成型ドラム内への噴出は、効率の点からまず所定の幅と長さを有するスリット状ノズルからが望ましい。また該ノズルからの噴出で、あまり広い幅になることは好ましくなく、50mmを超えないようにすることが好ましい。これは該ドラム内面に面状で塗布されると前記樹脂液の流れ落ち傾向があり、厚み精度に影響するようになるし、また前記の噴出圧力による該ドラム面への瞬間的密着も悪くなる傾向になるからである。従って細幅が好ましくことになるが、逆にあまりにも狭いのは噴出効率の点で好ましくないもので、下限は2mm程度までにするのが良い。好ましい細幅は、4～30mmである。尚ここでいう噴出の幅といっているのは、横長さではなくて、該ドラム面が直接受ける噴出液の縦幅のことである。以下これを噴出幅と呼ぶ。

【0015】又前記噴霧樹脂液の噴出幅については、前記の通りであるが、一方横長（実質的には噴出ノズルの横長さ）は成型効率の点からは、成型ドラムの横幅に相当しているのがよいが、しかし構造上複雑化し、且つ操作もやりずらくなる。かかる点を考慮すると該ドラムの横幅に対して、 $1/2 \sim 1/4$ 程度であるのがよい。この様な短長のスリットノズルが使用される場合には、該ノズルは該ドラムの回転速度に同期して一端から他端に移動しながら噴出動作が行われることになる。つまり該ノズルは、横に載置されている該ドラム内を水平に左右動する機構が採られることになる。

【0016】また耐熱性樹脂液を噴出する手段は、例えば所定粘度に調整された該樹脂液をスリットノズルに向かって供給するための供給部（例えばギヤーポンプによって供給路に送り出す機構）と該ノズルのヘッド部分に圧空を供給するための圧空供給部とからなる噴出デバイスを使って行う。該樹脂液と圧空とがヘッドの先端部で合流し大気中に放出されて粉霧化する。ここで粉霧の状

態（圧力、粉霧粒の大小、粉霧粒の濃度・硬さ等）は、主として該樹脂液の濃度と供給量、これに対する圧空の圧力によって変えることができる。従って、成型に際してはこれらの条件について事前にチェックし最適条件を見出して行うのがよい。

【0017】また成型ドラムは、一般に内面鏡面仕上げ（仕上げは、例えば0.8s）の金属ドラムが使われる。ここで従来法では、該ドラムの内面両端縁全周には漏れ防止のためにバリヤーを周設する必要があるが、本発明ではこれはあえて必要としない。そしてその製作精度（真円度、同軸度及び円筒度）は、高い程良いことは言うまでもないが、従来法で使用する該ドラム程に精度は必要出ない。一般には10/100mm程度を上限として作製すればよい。この程度であれば、得るSLフィルムの大きさ（径と横幅）に関係なく高精度（厚さ $\pm 3\mu\text{m}$ 以内）で得られる。本発明が従来法に比べてこの真円精度にもあまり厳しくないことは、後述の比較例からもより明らかになる。

【0018】また実際の成型は、次のような手段で好ましく行われる。まず成型ドラムを回転するための回転ローラ（短尺ローラがよい）が少なくとも左右に1対づつ、合計4個配置される。そして該ローラに該ドラムを載置する。該ローラの回転により該ドラムは間接的に回転することになる。そして該ドラムの加熱は外設する遠赤外線ヒータによって外面を加熱することで行う。場合によっては該ローラも加熱する。そして前記噴出デバイスが、挿脱自在機構と該ドラムの回転に同期して左右動する機構と上下動との3機構をもって該ドラムの側面に並設される。該ドラムが該ローラ上に載置され所定温度での加熱と所定速度での回転とがスタートする。次に該噴出デバイスが該ドラム内に入り、右又は左端の位置で停止する。次に該ドラム面に接近しある距離（噴出距離で該デバイスのノズルの先端と該ドラム面との距離）に近づいて停止する。前記する噴出の幅は、噴出距離によっても変わる。つまり噴出距離が離れれば粉霧は拡散するので、噴出幅は広がり、また噴出圧も低下する。従って適正な噴出距離は、噴出幅として例示する前記幅50mm以下になるように、前記他の種々の条件と共に事前にチェックし、最適噴出距離を設定することになる。

【0019】また本発明のSLフィルムは、これに用途による種々の特性が付与されていても良い。ここでは半導電性を付与して、例えばトナー複写機の定着兼転写用中間ベルトとして使用を計る。この半導電性性の付与は、前記耐熱性樹脂液に3～30重量%（該量は固形樹脂に対するものである）、好ましくは5～25重量%の導電性カーボンブラックを含有させることで達成する（請求項2）。

【0020】前記導電性カーボンブラックとしては、概ね平均粒径が $1 \sim 500\mu\text{m}$ で、表面抵抗値が約 $10^1 \sim 10^4 \Omega/\square$ のものである。、具体的にはチャネルブ

ラック（天然ガス）、ファーンズブラック（オイル）、サーマルブラック（天然ガス）等が例示できる。これらの中でもファーンズブラックは導電性がより高く、配合量も少なくてもよい。一方チャンネルブラック（天然ガス）は、原液の保存安定性（電気抵抗の経時変化が極めて小さい）に優れているので好ましいが、いずれを選択するかは、ケースバイケースで適宜決めればよい。尚得られる半導電性のSLフィルムの体積抵抗値は、 $10^1 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^4 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にあるのが良い。これは帯電、除電、静電防止の作用効果においてバランスが取り易いからである。

【0021】また前記方法により得るSLフィルム中で、熱硬化性ポリイミドによりものが最も好ましいことは、前記の通りである。これは例えば耐熱変形性という特性面から見て、前記他の耐熱性樹脂による該フィルムよりもより優れているからである。具体的には 200°C における熱変形量が7mm以下と言う特性が証明するものである。（請求項6）。尚耐熱変形特性を表す熱変形量は、図1に示す測定器を使って次の条件で測定した値である。従って小さい程優れていることになる。

*測定器・・・図1の要部側面図で示す。該図で、まずテストサンプル（SLフィルム）1を張架し回転するための3本の回転ローラR1、R2、HRが正三角形に配置されている。ここでローラHRは制御付きの加熱部を内設し、該サンプルを加熱する機能も持ち、そしてローラR1は水平左右動する状態（該サンプル1の張架力調整のために）で配置されている。またローラR3は、ローラHRに対峙し垂直上下動可（加熱された該サンプル1を加圧するため）の状態に配置されている。

*テストサンプル1の仕様・・・厚さ、幅、内径は該サンプルの種類により特定しない。

*ローラHRの温度（テスト温度）・・・該サンプルの種類により異なり特定しない。

*各ローラの直径・・・30mm

*テストサンプル1の移動速度・・・250mm/秒

*張架力（テストサンプル1のテンション）・・・4kgf

*ローラR3の加圧力（対テストサンプル1）・・・3.2kgf/cm

*テスト時間・・・30分間（連続回転）

そして以上の条件でテストの終了したテストサンプル1を取り外して後、これを幅方向に長く350mm×250mmにカット（測定サンプルS）して平面台Fに5分間放置する。該サンプルSの両端が図2のS1（想像線）如くカールして止まるので、その時の4角の各々の高さH（mm）を測り、4点平均値をもってこれを熱変形量とする。尚熱硬化性ポリイミドによるテストサンプル（SLフィルム）の場合には、ローラHRの温度（テスト温度）は $200 \pm 2^\circ\text{C}$ 、厚さは $80 \pm 5 \mu\text{m}$ 、幅 $350 \pm 5 \text{mm}$ 、内径 $680 \pm 3 \text{mm}$ での熱変形

量である。

【0022】言うまでもないが前記耐熱変形特性は、従来法による遠心成型では、仮に該ポリイミドであっても到底得られないものである。この特性は、これが例えばベルト状で且つ加熱・加圧下、より長時間使用される場合に極めて有効に作用することになる。尚この耐熱変形特性は、導電性カーボンブラックを含有しても変わらない。SLフィルム自身の持つ耐熱変形特性が顕著であることで、該カーボンブラックが混合されてもそれによって低下するといった影響は、実質的にないということからである。

【0023】得られたSLフィルムは、これをローラ芯材に嵌着してローラとし、又2個以上のローラに張架してベルトとして使用するが、特に加熱加圧下、長期間での反復使用に耐え、そして機械的強度と共に、耐薬品性にも卓越しているために取り扱う物品の種類を選ばないので、その搬送手段の部材として極めて有効なものである。具体的用途として、例えば前記導電性カーボンブラックにより付与された半導電性ポリイミドSLフィルムは、トナーを使う複写装置において、供給されてくる用紙に一挙に転写し熱定着し、いわゆる転写と定着とを一本のベルトで同時的に行ってしまう定着兼転写中間ベルト方式のベルトとしての使用が有効である。

【0024】前記定着兼転写中間ベルト方式は、特に多刷りに有効でより長期間の複写でも前記ベルトが熱変形するとか、回転蛇行するようなことはなく、安定して高画質（色ずれなく、高濃度で鮮明）でコピーすることができる。該方式による具体的使用例は、後述の実施例で示す。

【0025】またローラ又はベルトとして使用する場合には、その表面にフッ素系樹脂をコーティングして使う事もできる。これは離型性をより良くするためで、取り扱う物品とか、作業性等の面でより有効であるからである。前記定着兼転写中間ベルト方式で例示する後述の実施例4では、このフッ素系樹脂をコーティングしたものの例である。

【0026】尚本発明の耐熱変形性管状フィルムは、実質的に無遠心力の回転速度下で、粉霧状の耐熱性樹脂液を成型ドラム内に噴出し成型し得ると言う方法的物として特定されるものであるが、他の例えば該成型ドラム内を、該成型ドラムの外周面としても、若干の特性面での差はあっても、実質的には同じ該耐熱・無端管状フィルムを得ることができる。従って本発明が前記の方法で特定されているのは、該管状フィルムを特定する1つ有効な手段としたものであり、決してこの手段に特定されるものではなく、他の手段で同様な作用効果により同様な物が得られれば、それは本発明の物といえる。また該耐熱変形性管状フィルムの有する新規な熱変形特性の発現は、どのような作用によるものかは明白でないが、特異な分子は配向によるものではないかとも考えられる。

【0027】

【実施例】以下に比較例と共に、実施例によって更に詳述する。尚該例中で云う熱変形量は、前記本文中で説明する測定法にて測定した値である。

【0028】（実施例1）（請求項1に対応）

まずピロメット酸2無水物と4、4'-ジアミノビフェニルエーテルとの当量をジメチルアセトアミド溶媒中常温で縮重合反応して、固形分濃度16.0重量%のポリアミド酸溶液4kgを合成した。このものの溶液粘度は3000cP（センチポイズ）であった。以下これをA液（耐熱性樹脂液）と呼ぶ。そしてまずこのA液（脱泡処理は行わず、そのまま使用）を使って、次の成型装置と条件でポリアミド酸シームレス管状フィルムに成型した。

*成型装置

製作精度（真円度、円筒度、同軸度） ± 0.1 mmで加工された厚さ30×内径700×幅（長さ）800mmの金属ドラム（内面クロムメッキ仕上げ）を1対（4個）の回転ロールに載置し、該ドラムは遠赤外線ヒータによって外側面を加熱する。また加熱によって該ドラム内に発生する蒸発物は、排気装置により積極的に除去するようにする。また該ドラムの両開口内部端縁には噴出液漏洩防止のためにシリコンチューブを周設する。該ドラムの回転は、該回転ロールの回転にて回転する。

*成型機に内設するノズル

このノズルは、幅0.5mm×長さ150mmのスリット状噴出ノズル（噴出ヘッド5と呼ぶ）であるが、具体的には図3の主要概略側断面で示す。その中心位置には供給パイプ3aを繋ぐA液吐出用スリット状ノズル3が、そして該ノズル3のほぼ両端位置で圧空をA液と合流して粉霧化するために、圧空噴射用スリット状噴出ノズル4が供給パイプ4aに繋がれて、該噴出ノズルを挟む状態で両サイドにて内設されている。これらはコンパクトに一体的に構成されている。噴出ヘッド5は、アーム6に繋がれる。尚噴出ヘッド5は、アーム6を介して、該ドラムの回転に同期して水平左右動と、該ドラム内面に対する噴出距離の調整機構及び該ドラムからの脱挿着自在機構に繋がれ添設されている。

【0029】*成型条件

前記金属ドラムの回転速度（終始）60rpm、噴出ヘッドと該ドラム内面との噴出距離50mm（拡散幅10mm）、噴出ヘッドは180mm/分の速度で右端から左端へ該回転に同期して水平移動するように設定し、まずA液を供給量230g/分、圧空供給圧0.5kg/cm²にて噴出を開始した。該ヘッドの端が該ドラムの端に達したら噴出をストップし、該ドラムの加熱をスタートし120℃で加熱する。この温度を維持して120分間回転しながら加熱し、溶媒を除去しつつフィルム状に成型した。このフィルムは実質的にイミド閉環しない若干の溶媒（ジメチルアセトアミド）を残存

（20重量%）する厚さ100 \pm 3 μ mのポリアミド酸のシームレス管状フィルムであった。

【0030】次に前記得られたポリアミド酸の（シームレス）管状フィルムを金属ドラムから剥離し、次の条件で残存溶媒の蒸発除去と共にイミド化した。まず該フィルムを外径680mm、長さ500mmの金属製円筒金型に嵌挿し、これを熱風乾燥機に投入し、まず120℃で60分間、次に120分を要して450℃に昇温し、該温度で20分間加熱した。そしてこれを取り出し常温にまで冷却して、該金型から取り外した。

【0031】前記得られたポリイミドSLフィルムの表裏面は、極めて平滑であり、厚さ、内径、熱変形量及び成型時間（噴出開始から該ポリアミド酸管状フィルムの取り出しまでの実数時間）は表1にまとめた。

【0032】

【表1】

例 NO	金属ドラム 製作精度 (mm)	厚さ μ m	内径 mm	成型時間 hr	熱変形量H mm
実施例1	± 0.1	80 ± 3	680	2.5	1
2	± 0.1	80 ± 3	680	2.5	1
比較例1	± 0.1	80 ± 15	680	5	35

【0033】（実施例2）（請求項2に対応）

前記A液から1kgを採取し、これに十分乾燥したチャンネルブラック（PH=3、比表面積180m²/g、粒子径25 μ m）の25g（固形分に対して13.5重量%）攪拌しつつ徐々に添加した。添加終了後は、更に攪拌を続け完全に混合した。以下これをB混合液（溶液粘度3500cP）と呼ぶ。

【0034】次に前記B混合液を使って（脱泡処理せず）、実施例1の成型装置と条件でまずポリアミド酸シームレス管状フィルム（ここでの溶媒残存量は21重量%、厚さは97 \pm 3 μ mあった）に成型した後、同様条件でのイミド化を行い目的とする半導電性の付与されたポリイミドSLフィルムを得た。このSLフィルムの表裏面は、前例と同様に極めて平滑であった。そして該フィルムの端部を切り取って、その断面を電子顕微鏡で観察したところ、含有するチャンネルブラックは全体に完全に均一に分散し、傾斜分散の傾向は全くなかった。体積抵抗値は5（ ± 1 ） $\times 10^{12}$ Ω・cmであり、バラツキが極めて小さいことも判る。そして厚さ、内径、熱変形量、成型時間を表1にまとめた。

【0035】（比較例1）（実施例2を従来法で実施した場合）

まず実施例1のA液から1kgを取り、実施例2と同一条件でチャンネルブラックを混合した。これをC混合液（溶液粘度は3500cPで実施例2と同じ）と呼ぶ。

【0036】そしてC混合液（脱泡処理せず）を実施例

1の成型装置を使って、次の成型条件でまず従来の遠心注型を行いポリアミド酸のシームレス管状フィルムを成型した。

＊成型条件

まず回転停止の金属ドラム内に、同じ噴出ヘッドにより、同一噴出距離（50mm）下、圧空供給せずに、C混合液のみを230g/分で水平に右から左へ移動し、トータル800g供給する。そして120℃に設定して、該ドラムの加熱をスタートすると共に、200rpmでの回転もスタートし、この状態で150分間加熱・回転を続けて一旦停止して、C混合液の流延状態を観察する。

【0037】前記流延状態は、一応内面全体に流延はされてはいたが流延ムラが見られたので、全体を均一にするために、今度は1500rpmまで回転を高め30分間その状態を維持した。停止し、再度流延ムラを観察したところ一見全体は均一にみられたが、入念にチェックすると僅かなムラが見られたので、更に3000rpmまで回転を高め30分間その状態を維持した。これでここでの遠心成型を終わり、常温に冷却し金属ドラムから成形体を取り出した。得られたポリアミド酸シームレス管状フィルムは、実施例2と比較して溶媒残存量が33重量%と多く、また表裏面で微細な気泡も散見された。また厚さは105±15μmあった。

【0038】そして前記ポリアミド酸シームレス管状フィルムを実施例1の金属円筒金型に嵌挿し、次の条件で引き続き残存の除去と共に、イミド化を行いポリイミドSLフィルムを得た。つまり、まず該金属円筒金型を120℃の熱風乾燥機に投入し、100分間乾燥（残存溶媒量が実施例2より多いため）し、引き続き120分間を要して450℃まで昇温しその状態で更に20分間加熱した。取り出して常温にまで冷却し該金型から取りはずしてポリイミドSLフィルムを得た。このSLフィルムの表裏面は、前例と異なり、粗面的で平滑性に欠けていた。そして該フィルムの端部をカットし断面を電子顕微鏡にて観察すると、前例と異なり、含有するチャンネルブラックは表面層に多く、全体として傾斜傾向で分散していた。またこの体積抵抗値は $1 \times 10^{12 \pm 1} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、実施例2よりもバラツキも大きいことも判る。そして厚さ、内径、熱変形量（HRローラ）、成型時間は表1にまとめた。尚前記の通りC混合液の均一流延の為に、3000rpmと言う高速回転（高遠心力下）を必要とするが、これは該混合液の溶液粘度が3500cPと言う高粘度のためである。この回転成型自体にも実施例2との間に顕著な差のあることが判る。

【0039】（実施例3）（ポリアミドイミドを耐熱性樹脂とする場合）

トリメリット酸一無水物と4、4'-ジアミノジフェニルメタンとの当量をN-メチルピロリドン中で加熱し重縮合反応してポリアミドイミド（イミド化もほとんど終

了している）溶液の1kgを得た（固形分濃度28重量%）。以下これをPAI原液（溶液粘度2500cP）と呼ぶ。次にPAI原液に十分に乾燥したフアーネスカーボンブラック（PH3.5、粒子径22nm、比表面積 $114 \text{ m}^2/\text{g}$ ）40g（固形分に対して12.5重量%）を除々に添加し、そしてこれをボールミルに入れて更に60分間混合した。以下これをD混合液（3200cP）と呼ぶ。

【0040】そしてD混合液を用いて実施例1の成型装置と成型条件にて、まず一次成型を行い金属ドラムから剥離し取り出した。但し、成型条件でD混合液の供給量は230g/分、噴出距離は40mm（拡散幅8mm）、回転速度（終始）80rpmとした。尚得られたポリアミドイミドフィルム中には、27重量%の溶媒が残存し、厚さは $170 \pm 3 \mu\text{m}$ であった。

【0041】そして前記ポリアミドイミドフィルムを実施例1の金属製円筒金型に嵌挿し、これを熱風乾燥機に投入し、まず120℃で60分間、次に90分を要して260℃に昇温し、該温度で30分間加熱した。そしてこれを取り出し常温にまで冷却して、該金型から取り外した（この熱処理は残存溶媒の完全除去のためのものであり、イミド化の為のものではない）。得られたポリアミドイミドのSLフィルムは、表裏面共に極めて平滑であった。そして該フィルムの端部を切り取って、その断面を電子顕微鏡で観察したところ、含有するフアーネスカーボンブラックは、全体に完全に均一に分散し、傾斜分散の傾向は全くなかった。厚さは $135 \pm 3 \mu\text{m}$ 、体積抵抗値は $1 (\pm 1) \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、いずれもバラツキが極めて小さいことが判る。成形時間は6.5時間であった。

【0042】（実施例4）（定着兼転写用中間ベルトとしての使用例）

実施例1のA液から1160gを採取し、これに実施例1と同一のカーボンブラックg（固形分濃度13.91重量%）を同様に添加・混合した。この混合液をE混合液（溶液粘度4000cP）と呼ぶ。

【0043】次に前記E混合液を使って、実施例1の成型装置と成型条件にて、まずポリアミド酸シームレスフィルムを成型した後、引き続き同様条件にてこれを金属円筒金型に嵌挿し、熱風乾燥機に投入し引き続き残存溶媒の除去と共に、イミド化を行った。次いで常温にまで冷却して該金型から脱挿した。得られたポリイミドSLフィルムは厚さ $80 \pm 3 \mu\text{m}$ 、内径680mmであり、体積抵抗値は $5 (\pm 1) \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0044】次に前記ポリイミドSLフィルムに適度の離型性を付与する為に、次の材料を表面コーティングした。つまりPFA（テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテル交互共重ポリマ、融点310℃）のエマルジョン液を、該フィルムの表面にスプレーコーティングし、次にこのコーティングされた該フ

ィルムを、380°Cの熱風乾燥機に入れて、エマルジョン媒体の蒸発と共に焼付けた。コーティングされた該共重合ポリマの膜厚は、 $7 \pm 0.4 \mu\text{m}$ であり、十分に密着していた。尚コーティングされても体積抵抗値には、コーティング前の該SLフィルムとの間に差は見られなかった。

【0045】次に前記のコーティングポリイミドSLフィルムを多色トナー複写機の定着兼転写用中間ベルトとして使用した。その使用形態を図4の概略側面図で示す。該図において7は該SLフィルムによる該中間ベルトで、これは張架ローラR8、R9及び張架兼加熱ローラHR10の3本に張架され、矢印の方向に反復回転するようになっている。該機による多色刷りは次のような機構によって行われる。まずカラー分解されたC（青）に基づく青トナーの顕像が感光ドラム12上に結ばれる。そしてこれは直ちに12aの帯電器によってマイナスチャージに帯電されたベルト7の表面にその顕像が転写される。同様の動作が次の13（M）→14（Y）→15（B）と順次行われる。最後のBの転写で4色（●●●●）の全てがベルト7上に再現されて、これは待機するHR10と圧着ローラR11とより構成されている加熱定着部に送られトナー画像は軟化又は熔融する。そして一方からタイムリーに給紙されてくるコピー用紙16に圧着し該用紙上に再現し複写が終わり、複写済み紙16aとして排紙される。加熱定着を終えたベルト7は、17の除電器によって除電され、クリーナ18を通して、再び帯電、転写後加熱定着を反復する事になる。本装置によりHR10の加熱温度180°C下で、4色複写テストしたところ10000枚時点でも色ずれ、濃度ムラは全くなく、またベルト7のソリとか、蛇行のようなものは全くなかった。

【0046】

【発明の効果】本発明は前記の通り構成されているので、次のような効果を奏する。

【0047】得られる耐熱変形性管状フィルムの特性、例えば高温加熱下での繰り返し使用に対しする熱変形特性が、従来法に比較して顕著に優れている。これは今までに見られなかった特異な分子配向によるものと考えられるが、その作用機構は不明である。この顕著性は、熱硬化性ポリイミドにより大きい。耐熱変形特性に優れるこ

とは、特にベルト状での使用に対して、両端からのソリがないので、回転蛇行が起こらない。従って装置上も蛇行防止対策があえて必要ではないことになる。

【0048】その他の添加剤の含有の場合、それが耐熱変形性管状フィルム中で均一に分散される。分散状態に関しては、ある目的では従来法の傾斜分散的が望ましい場合もあるが、しかし例えば導電性カーボンブラックによる半導電性の付与では、可能な限り均一分散であることが良い。これは前記の耐熱変形特性は勿論、全体にムラなく帯電できて、且つ電気抵抗特性の経時変化が極めて小さいことによる。

【0049】そして成型に関し、まず成型ドラムの製作精度において、高精度を必要としないことである。これは特により大きな径の耐熱変形性管状フィルムの成型にとって極めて大きな利点である。次に成型時間の大きな短縮であること。更により高粘度の耐熱性樹脂液でも成型時間が長くなるようなことはない。従って、所望する種々の厚さの該フィルムを高精度で容易に得ることができる。また該ドラムの回転自身が極めて低速度であるために、芯ブレも全くなく装置上のトラブルもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱変形量の測定装置を側面図で示す。

【図2】測定サンプルの熱変形量の測定位置を示す。

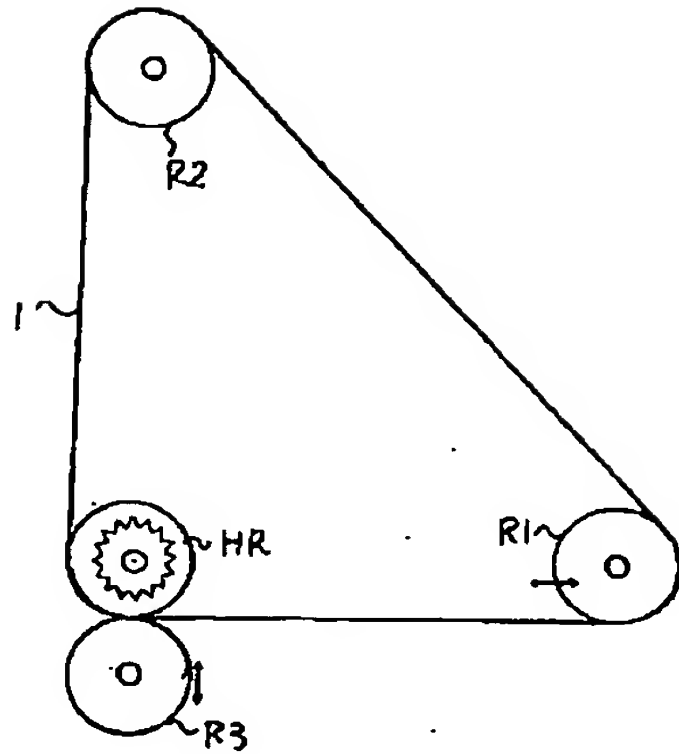
【図3】噴出ヘッドを側断面図で示す。

【図4】半導電ポリイミドSLフィルムを定着兼転写用中間ベルトとしてカラー複写機に使用した場合の装置例を側断面図で示す。

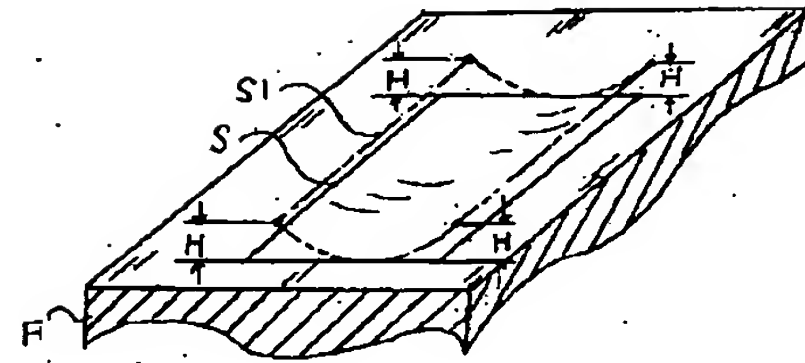
【符号の説明】

- 3 スリット状ノズル（A液吐出用）
- 4 スリット状ノズル（圧空噴射用）
- 7 定着兼転写用中間ベルト
- R8、R9 張架ローラ
- HR10 張架兼加熱ローラ
- 12、13、14、15 感光ドラム
- 12a、13a、14a、15a 帯電器
- R11 圧着ローラ
- 16 用紙
- 17 除電器
- 18 クリーナ

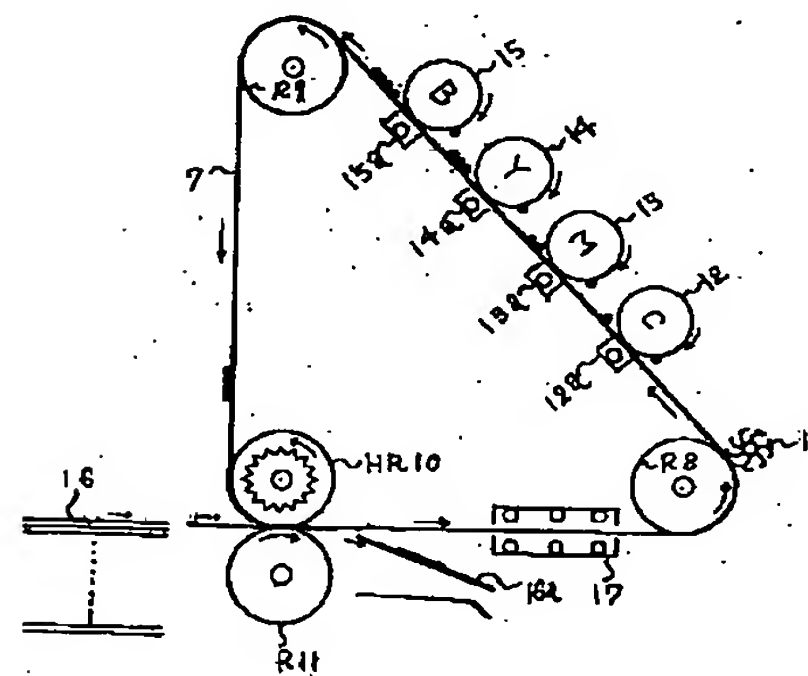
【図1】



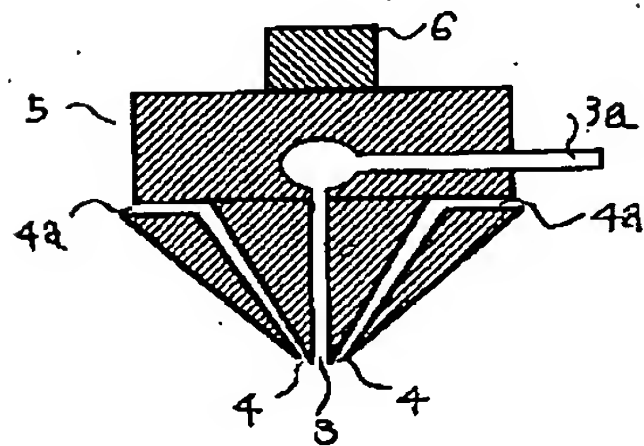
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
 G 0 3 G 15/20
 // B 2 9 K 77:00
 B 2 9 L 7:00
 29:00

識別記号
 1 0 1

F I
 G 0 3 G 15/20

テーマコード(参考)

1 0 1

(72)発明者 吉田 勉
 滋賀県守山市森川原町163番地 ゲンゼ株
 式会社研究開発部滋賀研究所内
 (72)発明者 宮本 恒雄
 滋賀県守山市森川原町163番地 ゲンゼ株
 式会社研究開発部滋賀研究所内

F ターム(参考) 2H032 AA14 AA15 BA09 BA18
 2H033 AA23 AA31 BA11 BE09
 4F205 AA40 AB18 AH12 AH33 GA02
 GA05 GB01 GC04 GF25 GN01
 GN13 GW06